

S20004

## 環境中のホウ素の化学状態に関する研究

## Chemical species of boron in environmental samples

橋本洋平<sup>a</sup>, 山岸弘奈<sup>b</sup>Yohey Hashimoto<sup>a</sup>, Hirona Yamagishi<sup>b</sup><sup>a</sup>東京農工大学大学院農学研究院, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター<sup>a</sup>Graduate School of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology<sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: yhashim@cc.tuat.ac.jp

ホウ素は溶液の pH9.24 を境界として、酸性側が  $H_3BO_4$  (3 配位)、アルカリ性側が  $B(OH)_4^-$  (4 配位) の構造をとる。溶液の pH の違いによって、ホウ素が炭酸カルシウムに吸着される際の配位数の変化については、これまでに明らかにされていない。本研究では、炭酸カルシウムに吸着されたホウ素の配位数を XANES によって明らかにすることを目的とした。炭酸カルシウムにホウ素が吸着した試料の XANES スペクトルを観察すると、溶液の pH に関わらず、 $^{11}B$  のピークが確認されたが、 $^{10}B$  に相当するピークは確認されなかった。

Boron forms trigonal and tetragonal structures in solution at pH 9.24. The changes of boron structure remain unknown when boron adsorbs on the surface of calcite in different solution pH conditions. The objective of this experiment was to investigate the coordination of boron adsorbed on the surface of calcite in solutions with pH 7 and 10, using boron K-edge XANES spectroscopy. The result revealed that trigonal boron was mainly found on the calcite surface regardless of solution pH.

**Keywords:** calcite, B K-XANES, adsorption

### 背景と研究目的

自然由来のホウ素による土壌や地下水の汚染が問題となっている。ホウ素は、水質汚濁防止法において有害物質に指定される元素である。日本では、ホウ素およびその化合物を海域以外の公共用水域に排水する場合には、10 mg/L以下にするという一律排水基準が定められている。特に、温泉排水にはホウ素が高濃度に含まれていることが知られており、そのため温泉水が放流されている水路に生じた堆積物には、ホウ素が蓄積していることが報告されている。しかし、これら堆積物に含まれているホウ素の溶出性や蓄積形態に関する知見は極めて少ない。

温泉堆積物にはカルサイトのような炭酸カルシウムを主成分とする鉱物が含まれている。ホウ素もしばしば炭酸カルシウムに吸着あるいは構造の内部に固定されて存在している。ホウ素は溶液の pH9.24 を境界として、酸性側が  $H_3BO_4$  (3 配位)、アルカリ性側が  $B(OH)_4^-$  (4 配位) の構造をとる。溶液の pH の違いによって、ホウ素が炭酸カルシウムに吸着される際の配位数の変化については、これまでに明らかにされていない。本研究では、炭酸カルシウムに吸着されたホウ素の配位数を XANES によって明らかにすることを目的とした。

### 実験

炭酸カルシウムとホウ素を含む溶液 (2 mM、pH 7 および 10) を一定の pH 条件下で、25°C で反応させた。反応終了後の試料を蒸留水で洗浄し、余剰なホウ素を取り除き、凍結乾燥した試料を XANES 分析に供した。立命館大学 SR センター BL-2 にて、B の K 吸収端 XANES 測定をおこなった。刻線密度が 300 lines mm<sup>-1</sup> の回折格子を用い、測定モードは試料電流による全電子収量 (TEY) と部分蛍光収量 (PFY) にて行われた。

### 結果、および、考察

Fig. 1 に B K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。ホウ素の XANES スペクトルには、3 つの特徴的なピークが含まれている。194 eV 付近に現れるピークは、trigonal B ( $^{III}B$ ) に由来するもので、1s の電子が  $BO_3$  グループの空いている 2pz 軌道に遷移することで現れる。197-200 eV に現れるピークは tetrahedral B ( $^{IV}B$ ) に帰属しており、1s の電子が  $BO_4$  グループの空いている  $\sigma^*$ 軌道に遷移することで現れる。202-205eV の広範囲に現れるピークは、 $^{III}B$  および  $^{IV}B$  どちらの影響も反映している。Borax、datolite は、 $^{III}B$  の割合がそれぞれ、50%および 0%含んでいる標準試料である。しかし、実際には  $^{IV}B$  のみで構成される鉱物であるはずの Datoilite にも  $^{III}B$  のシグナルが検出されたことから、天然鉱物には配位数の異なるホウ素が混在していることを示す。炭酸カルシウムにホウ素が吸着した試料の XANES スペクトルを観察すると、溶液の pH に関わらず、 $^{III}B$  のピークが確認されたが、 $^{IV}B$  に相当するピークは確認されなかった。溶液の pH が 10 の場合には、ホウ素の化学種のほとんどは  $^{IV}B$  ( $B(OH)_4^-$ ) として存在しているが、炭酸カルシウムに吸着されているのは、主として  $^{III}B$  であることが分かった。

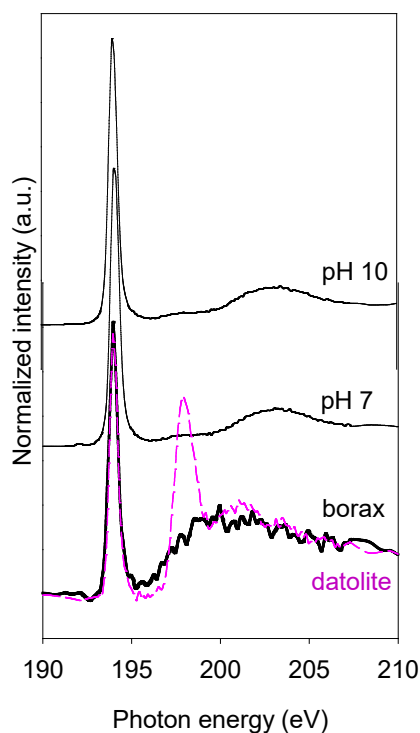


Fig. 1. Observed B K-edge XANES spectra.

### 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・本研究成果は、国際論文誌（投稿先未定）で成果公開予定である。